



ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ГАЗАМИ

Д.М. Жиров

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины разрабатывается способ плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа газообразными восстановителями, в частности продуктами пиролиза углеводородов, с получением низкоуглеродистого металла. Установлено, что увеличение основности шлакового расплава способствует возрастанию степени извлечения железа при прочих равных условиях. Причиной этого эффекта является повышение активности оксида железа в шлаковом расплаве при увеличении его основности, которое сопровождается снижением активности диоксида кремния. В результате концентрация кремния в полученном металле снижается до 0,03 мас. %. Благодаря повышению активности оксида железа при увеличении основности шлакового расплава возрастает эффективность использования восстановителя, полученного при пиролизе восстановительного газа на основе пропана. Зависимость окисленности отработанных газов, которая является характеристикой эффективности использования восстановителя, от активности оксида железа в шлаковом расплаве в исследованном диапазоне носит линейный характер и находится вблизи равновесных значений. Библиогр. 18, табл. 1, ил. 2.

Ключевые слова: железо; плазменно-дуговое жидкофазное восстановление; углеводород; основность шлакового расплава; активность оксида железа; кремний; окисленность газа

Интенсивное развитие промышленности способствовало значительному сокращению запаса ископаемых энергоресурсов и повышению их стоимости. Вместе с тем относительная цена электроэнергии уменьшается [1] и в перспективе будет еще снижаться благодаря развитию альтернативных способов ее получения (энергия Солнца, ветра и т. д.). Поэтому невозполнимые ископаемые ресурсы необходимо использовать только как реагенты, а источником теплоты должна быть электроэнергия. Например, в ИМет им. А.А. Байкова РАН разрабатывается энергометаллургический комплекс [1–3], в котором восстановитель используется только в количестве, необходимом для восстановления железа, а потребляемая в процессе восстановления энергия обеспечивается за счет электричества, вырабатываемого из вторичных энергоресурсов металлургического блока. Восстановителем могут служить природный или генераторный газ, водород, угольная пыль.

Наиболее эффективные нагрев и активация газообразных восстановителей обеспечиваются при использовании их в качестве плазмообразующих газов плазменно-дуговых нагревателей. Сотрудниками ИМет им. А.А. Байкова РАН [2, 3], НМетАУ [4, 5], НПО «Тулачермет» [6] установлено, что при использовании углеводородов в процессах плазменно-дугового жидкофазного восстановления можно получать низкоуглеродистый продукт, который целесообразно доводить до необходимого состава в

агрегатах внепечной обработки стали по традиционной технологии, что сокращает количество стадий в технологической схеме получения стали.

В работе [5] отмечено, что во избежание науглероживания металла в процессе жидкофазного восстановления при использовании природного газа в качестве плазмообразующего необходимо добавлять в него кислород в стехиометрическом количестве для образования СО. Следует отметить, что в этом процессе осуществляется барботаж железорудного расплава продуктами конверсии природного газа.

В способе, разрабатываемом в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, осуществляется пиролиз углеводородов на углерод и водород в плазме дуги переменного тока над шлаковым расплавом, образованным при расплавлении железорудных материалов [7]. Благодаря наличию промежуточного шлакового слоя между полученным металлом и восстановительной атмосферой, содержащей углерод, не происходит науглероживания металла, концентрация углерода в продукте составляет около 0,02 мас. %. При этом нет необходимости использовать окислитель, углерод расходуется только для восстановления железа, благодаря чему повышается эффективность использования углеводородов.

В расплаве, полученном при расплавлении железной руды, оксид железа связывается диоксидом кремния. Силикаты железа могут быть разрушены из-за добавления в шлак оксида кальция, связываю-



щего SiO₂ в более прочные мета- или ортосиликаты кальция (CaO·SiO₂ или 2CaO·SiO₂), тем самым повышая активность FeO (α_{FeO}). Поэтому максимальная активность оксида железа, как и оптимальные условия для его восстановления, достигаются при основности шлака $B = 1,8...2,0$ [8].

На процесс жидкофазного восстановления железа оказывает влияние основность шлакового расплава, образованного при расплавлении руды и использовании в качестве восстановителя углерода [9, 10], а также водорода при плазменном нагреве [11]. При восстановлении железа и никеля из окисленных руд Побужского месторождения, содержащих около 40 мас. % SiO₂, продуктами плазменной кислородной конверсии природного газа в результате добавления извести до 24 мас. % массы руды повышена степень извлечения железа от 74,46 до 99,3 мас. % и никеля от 96,2 до 99,37 мас. % [12]. Однако нет данных о влиянии основности шлакового расплава на процесс плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа продуктами пиролиза углеводородов, что вызвало необходимость проведения соответствующих исследований.

Методика исследований, проводимых в ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, описана в работе [7]. Повышения основности шлакового расплава достигали путем введения в состав шихты чистого оксида кальция. Основность определяли по выражению, учитывающему соотношение молей основных и кислотных оксидов в шлаке [8].

В таблице приведены составы шлаков различной основности после протекания процесса восстановления железа в течение 14 мин при расходе восстановительного газа на основе пропана 35 л/мин. Количество оксида железа принимали как остаток после определения содержания остальных компонентов.

Установлено, что при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа газом, основу которого составляет пропан, увеличение основности шлакового расплава от 0,1 до 1,2 способствует возрастанию степени извлечения железа от 65 до 90.

Повышение основности шлакового расплава наряду с увеличением активности оксида железа уменьшает активность диоксида кремния. В результате этого должно уменьшаться количество кремния, восстановленного вместе с железом в ходе плазменно-дугового жидкофазного восстановления. Анализ концентрации кремния в полученном металле (рис. 1) показал, что с увеличением основ-

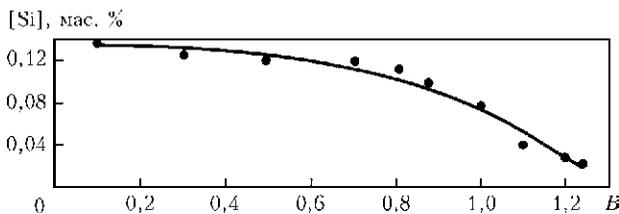


Рис. 1. Зависимость массовой доли кремния в металле от основности шлакового расплава при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа

Компоненты шлака	Массовая доля компонентов шлаков при различных значениях основности						
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2
FeO	66,0	64,0	59,0	57,0	45,0	34,0	19,5
SiO ₂	27,5	24,6	24,6	21,7	28,5	29,7	34,5
CaO	1,27	6,5	12,8	16,6	23,4	34,1	40,3
Al ₂ O ₃	3,8	3,4	3,3	3,1	1,4	1,8	1,65
MgO	1,3	1,2	1,3	1,3	1,65	1,6	1,92

ности шлакового расплава до 1,2 содержание кремния снижается до 0,03 мас. %. Массовая доля остальных примесей в металле составляет, %: 0,007...0,01 P; 0,007 S; 0,02 C; 0,006 Mn; 0,005 Al; <0,002 Ti; 0,02 Cr; 0,0014 Ni; <0,02 Cu; 0,002 As; 0,0075 N; 0,0005 H; 0,075 O.

В процессе восстановления при расходе восстановительного газа на основе пропана 15 л/мин и основности шлакового расплава 0,1 определено изменение активности оксида железа в расплаве, установленное в работе [13], и окисленности отработанных газов, представляющее собой отношение количества молей кислорода в газовой смеси к количеству молей кислорода при полном окислении всех ее компонентов до H₂O и CO₂: $\beta = \frac{\sum O}{\sum O_{max}}$ [14]

(рис. 2), т. е. повышенная окисленность отработанных газов свидетельствует о более эффективном использовании газообразного восстановителя. Зависимость окисленности отработанных газов от активности оксида железа в шлаковом расплаве в исследованном интервале носит линейный характер. Однако при пиролизе углеводородов в плазме образуется сажа, восстановительная способность которой в железорудном расплаве значительно выше [15],

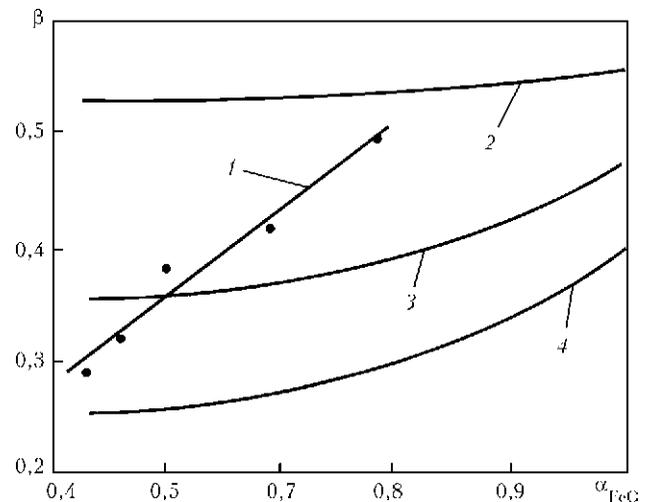


Рис. 2. Зависимость окисленности β отработанных газов от активности α_{FeO} в шлаковом расплаве при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа: 1 – пропан (экспериментальные данные); 2 – CO; 3 – пропан (равновесное значение); 4 – H₂



чем у монооксида углерода или водорода. Поэтому можно прогнозировать, что при дальнейшем уменьшении активности FeO в процессе восстановления окисленность отработанных газов будет снижаться медленнее. Для сравнения показаны равновесные окисленности при восстановлении железа водородом и монооксидом углерода из железосиликатного расплава при 1873 К [16]. Высокая окисленность отработанного газа на основе CO вызвана его начальной окисленностью 0,5. На основании этих равновесных значений и при допущении, что весь углерод, образованный при пиролизе углеводорода, попадая в расплав, окисляется до CO, построена равновесная окисленность отработанного газа при восстановлении железа продуктами пиролиза пропана. Как видно, экспериментальные данные находятся вблизи равновесных значений. Превышение равновесных значений можно объяснить более высокой температурой расплава (около 2000 К [17]) и активацией восстановителей в плазме [18].

Выводы

1. Определена зависимость концентрации кремния в полученном металле при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа газами от основности шлакового расплава. При повышении основности до 1,2 массовая доля кремния снижается до 0,03 %, что объясняется уменьшением активности диоксида кремния.

2. Увеличение основности шлакового расплава при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении железа способствует повышению эффективности использования восстановительных газов благодаря увеличению активности оксида железа.

1. Лякишев Н.П., Николаев А.В. *Металлургия стали на пороге третьего тысячелетия* // *Электрометаллургия*. — 2002. — № 1. — С. 3–13.
2. *Морфологические и химические характеристики железа, полученного плазменно-дуговым жидкофазным восстановлением* / Д.Е. Кирпичев, А.А. Николаев, А.В. Николаев, Ю.В. Цветков // *Сталь*. — 2007. — № 9. — С. 41–44.
3. Николаев А.А., Кирпичев Д.Е. *Плазменное жидкофазное восстановление железа метаном* // *Технология металлов*. — 2006. — № 4. — С. 2–7.

4. *Комплексная схема прямого получения жидкого металла*. / В.П. Иващенко, А.Г. Величко, Ю.С. Паниотов, В.Д. Зеликман // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. — 2002. — № 4. — С. 10–12.
5. *Иващенко В.П., Величко А.Г., Терещенко В.С.* Прямое получение металла с применением низкотемпературной плазмы. — Днепрпетровск: Системные технологии, 2002. — 254 с.
6. *Исследование восстановления дисперсных окислов железа газами, нагретыми в электродуговом разряде* / В.А. Фролов, В.М. Минкин, А.Э. Фридрих и др. // *Физика и химия обраб. материалов*. — 1978. — № 3. — С. 72–76.
7. *Плазменное жидкофазное восстановление железа из его оксидов с применением газообразных восстановителей* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, Г.А. Мельник и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2006. — № 2. — С. 20–24.
8. *Меджибожский М.Я.* Основы термодинамики и кинетики сталеплавления процессов. — Киев; Донецк: Виц. шк., 1986. — 280 с.
9. *Ершов Г.С., Попова Э.А.* Восстановление железа и кремния из шлаковых расплавов углеродом // *Известия АН СССР. Metallургия и горное дело*. — 1964. — № 1. — С. 32–35.
10. *Кондаков В.В., Рыжонков Д.И.* Влияние основности на скорость восстановления железа из шлаковых расплавов твердым углеродом // *Известия вузов. Черная металлургия*. — 1963. — № 1. — С. 17–21.
11. *Tetsu to hagane* // *J. Iron and Steel Inst. Jap.* — 1979. — **65**, № 11. — P. 122.
12. *Влияние* вида и степени офлюсования окисленной никелевой руды на развитие процессов восстановления железа и никеля / А.А.Гиммельфарб, С.Н. Дунайчук, А.В. Ревенко, Н.М. Медведев // *Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов* (к 85-летию академика Н.Н.Рыкалина): Тез. докл. V всесоюзного совещания (г. Москва 4–6 окт. 1988 г.). Ч. 1. — М.: Черметинформация, 1988. — С. 102.
13. *Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавления процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
14. *Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И.* Теория и технология бескоковой металлургии. — Киев: Наук. думка, 2003. — 534 с.
15. *Картавицев С.В.* Природный газ в восстановительной плавке. СВС и ЭХА. Монография. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2000. — 188 с.
16. *Кожевников И.Ю.* бескоковая металлургия железа. — М.: Металлургия. — 1970. — 336 с.
17. *Энергетические параметры процесса плазменного жидкофазного восстановления железа* / М.Л. Жадкевич, В.А. Шаповалов, Д.М. Жиров и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2007. — № 3. — С. 26–29.
18. *Григоренко Г.М., Помарин Ю.М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.

At the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine the method of plasma-arc liquid-phase reduction of iron by gaseous reducing agents, in particular by products of pyrolysis of hydrocarbons with producing of a low-carbon metal. It was found that the increase in basicity of slag melt contributes to growth of degree of iron extraction at other conditions being equal. The cause of this effect is the increase in activity of iron oxide in slag melt at increase in its basicity, which is accompanied by decrease in activity of silicon dioxide. As a result, the silicon concentration in the produced metal is reduced to 0.03 mass %. Due to increase in activity of iron oxide with increase in basicity of slag melt the efficiency of applying the reducing agent, produced in pyrolysis of reducing gas of propane gas is growing. Dependence of oxidation of used gases, which is a characteristic of efficiency of reducing agent utilization, on iron oxide activity in slag melt within the investigated range has a linear nature and lies near the equilibrium values. Ref.18. Table 1, Figs. 2.

Key words: iron; plasma-arc liquid-phase reduction; hydrocarbon; basicity of slag melt; activity of iron oxide; silicon; gas oxidation

Поступила 11.04.2013